

13. W2053-01

SUBSTITUTED STARCH DERIVATIVE

Patent number: JP2000159802
Publication date: 2000-06-13
Inventor: TANAKA HIDEYUKI
Applicant: NIPPON KOONSUTAAC KK
Classification:
- international: C08B31/04; C08B31/00; (IPC1-7): C08B31/04
- european:
Application number: JP19980334669 19981125
Priority number(s): JP19980334669 19981125

[Report a data error here](#)**Abstract of JP2000159802**

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a substituted starch derivative which is thermoplastic even in the absence of a plasticizer by substituting reactive hydroxyl groups of the same starch molecule with short-chain hydrocarbon-containing and long-chain hydrocarbon-containing groups while adjusting each of the degrees of substitution with both the hydrocarbon-containing groups. **SOLUTION:** The long-chain hydrocarbon-containing group is a 6-24C hydrocarbon-containing group; and the short-chain one, a 2-4C one provided the case when both the groups are acyl is excluded. Preferably, both the hydrocarbon-containing groups are aliphatic, and they are each selected from among alkyl, alkoxyalkyl, acyl, and derivatives of these group. Preferably, the degree of substitution with the long-chain hydrocarbon-containing group is 0.06-2.0; that with the short-chain one, 0.9-2.7; and their sum, 1.5-2.95. This substituted starch derivative usually has a glass transition temperature of 140 deg.C or lower, preferably 80-130 deg.C.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特許公報 (B2)

(11) 特許番号

特許第3154056号
(P3154056)

(45) 発行日 平成13年4月9日 (2001.4.9)

(24) 登録日 平成13年2月2日 (2001.2.2)

(51) Int.Cl.⁷
C08B 31/04識別記号
ZBPF I
C08B 31/04

ZBP

請求項の数10(全 8 頁)

(21) 出願番号 特願平10-334669
 (22) 出願日 平成10年11月25日 (1998.11.25)
 (65) 公開番号 特開2000-159802(P2000-159802A)
 (43) 公開日 平成12年6月13日 (2000.6.13)
 審査請求日 平成11年6月4日 (1999.6.4)

早期審査対象出願

(73) 特許権者 391026210
 日本コーンスターク株式会社
 愛知県名古屋市中区丸の内2丁目20番19号
 (72) 発明者 田中 秀行
 愛知県碧南市玉津浦町1番地 日本コーンスターク株式会社 開発研究所内
 (74) 代理人 100076473
 弁理士 飯田 昭夫 (外1名)

審査官 弘實 謙二

(58) 調査した分野 (Int.Cl.⁷, D B名)
 C08B 31/04
 CA (STN)

(54) 【発明の名称】 淀粉置換誘導体

1

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】 同一澱粉分子上の反応性水酸基の水素が、炭素数6～24の炭化水素含有基（以下「長鎖炭化水素含有基」という。）及び炭素数2～4の炭化水素含有基（以下「短鎖炭化水素含有基」という。）で置換されてなり（前記長鎖炭化水素含有基及び前記短鎖炭化水素含有基がともにアシル基である場合を除く。）、前記長鎖炭化水素含有基及び前記短鎖炭化水素含有基の置換度が調整されて、示差熱分析によるガラス転移点 (JIS K 7121 : 以下「ガラス転移点」という。)が140℃以下を示すものであり、自己熱可塑性を有することを特徴とする澱粉置換誘導体。

【請求項2】 前記ガラス転移点が80～130℃の範囲にあることを特徴とする請求項1記載の澱粉置換誘導体。

2

【請求項3】 前記長鎖炭化水素含有基置換度：0.06～2.0、前記短鎖炭化水素含有基置換度：0.9～2.7で、かつ合計炭化水素含有基置換度：1.5～2.95、であることを特徴とする請求項1または2記載の澱粉置換誘導体。

【請求項4】 前記長鎖炭化水素含有基置換度：0.1～1.0、前記短鎖炭化水素含有基置換度：1.2～2.1で、かつ合計炭化水素含有基置換度：1.7～2.9であることを特徴とする請求項3記載の澱粉置換誘導体。

10

【請求項5】 同一澱粉分子の反応性水酸基の水素が、前記短鎖炭化水素含有基及び前記長鎖炭化水素含有基で置換されてなり、（前記長鎖炭化水素含有基及び前記短鎖炭化水素含有基がともにアシル基である場合を除く。）前記長鎖炭化水素含有基及び前記短鎖炭化水素含

有基の置換度が調整されて、示差熱分析によるガラス転移点 (JIS K 7121: 以下「ガラス転移点」という。) が 140℃以下を示す澱粉置換誘導体と生分解性樹脂とが混和されてなり、可塑剤レスでも熱可塑化して成形加工可能なものであることを特徴とする澱粉系ポリマーアロイ。

【請求項 6】 前記生分解性樹脂が、ポリカプロラクトン、ポリ乳酸及び酢酸セルロースからなる群のいずれかであることを特徴とする請求項 5 記載の澱粉系ポリマーアロイ。

【請求項 7】 同一澱粉分子の反応性水酸基の水素が、前記短鎖炭化水素含有基及び長鎖炭化水素含有基で置換されてなり、(前記長鎖炭化水素含有基及び前記短鎖炭化水素含有基がともにアシル基である場合を除く。) 前記長鎖炭化水素含有基及び前記短鎖炭化水素含有基の置換度が調整されて、示差熱分析によるガラス転移点 (JIS K 7121: 以下「ガラス転移点」という。) が 140℃以下を示す澱粉置換誘導体と生分解性樹脂とが混和されてなるポリマーアロイで全体または部分が成形加工又は改質されてなることを特徴とする澱粉系プラスチック加工品。

【請求項 8】 吸水率 (23℃水道水に 24 時間浸漬後) 0.5%以下で、かつアイソッド衝撃強さ 1.8 kgf·cm/cm 以上を示す射出成形品であることを特徴とする請求項 7 記載の澱粉系プラスチック加工品。

【請求項 9】 膜厚 100 μm 以下で、引張伸び (JIS K 6301) 200%以上を示すフィルムであることを特徴とする請求項 8 記載の澱粉系プラスチック加工品。

【請求項 10】 同一澱粉分子の反応性水酸基の水素が、短鎖炭化水素含有基及び長鎖炭化水素含有基で置換されてなり、(長鎖炭化水素含有基及び短鎖炭化水素含有基がともにアシル基である場合を除く。) 前記長鎖炭化水素含有基及び前記短鎖炭化水素含有基の置換度が調整されて、示差熱分析によるガラス転移点 (JIS K 7121: 以下「ガラス転移点」という。) が 140℃以下を示す澱粉置換誘導体に、又は該澱粉置換誘導体と生分解性樹脂との混和物であるポリマーアロイに有機質又は無機質の補強性充填剤が添加されたプラスチック組成物で全体又は部分が成形加工又は改質されてなることを特徴とする澱粉系プラスチック加工品。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、同一澱粉分子上の反応性水酸基の水素がアシル基、アルキル基等の炭化水素含有基で置換されてなる澱粉置換誘導体に関する。さらに、生分解性の澱粉系プラスチック加工品の主体ポリマーとして好適な澱粉置換誘導体に関する。

【0002】 ここで澱粉プラスチック加工品とは、プラスチック組成物で全体又は部分が成形加工又は改質されてなる成形加工品及び改質加工品を含むものである。成

形加工には、射出成形、押出成形、インフレーション法、Tダイ法、カレンダー加工、圧縮成形（プレス成形）、トランスマスター成形、注型法（キャスト）、積層法、真空成形、吹込み成形（ブロー成形）、発泡成形、塗装、流延、熱接着、延伸加工等が含まれる（日本化学会編「第5版化学便覧 応用化学編 I」（平7-3-15）丸善、p773表10、22参照）。したがって、成形加工品には、立体形状を有する成形品ばかりでなく、フィルム、シート、さらには塗工紙等も含まれる。また、改質加工品には、天然系材料からなる紙、不織布等に改質剤として澱粉置換誘導体を含ませる場合も含まれ、紙、加工紙、不織布等が含まれる。

【0003】

【背景技術】 基本的な澱粉置換誘導体の製造方法としては、エステル化であり、それらの反応により製造された澱粉エステルは、低置換度の水系反応エステル化澱粉（澱粉エステル）として以前より知られている。（二國二郎編「澱粉科学ハンドブック」（1997.7.20）株式会社朝倉書店、p550）

また、高置換度の澱粉エステルに関しては、酸無水物をピリジン中でジメチルアミノピリジンやアルカリ金属を触媒として反応させる方法（“スターチケミストリー&テクノロジー” ウィスラー著、Academic Press発行、p332-336）、酸無水物中でアルカリ金属水酸化物水溶液を触媒として、100℃以上の高温で反応させる方法（特表平5-508185号公報 Die Stärke 1972 の3月号 p73等参照）、更には、「ビニルエステルを使用して非水有機溶媒中で反応させる方法」（特開平8-188601号公報参照）などが既に公知である。

【0004】 上記で述べられた方法で作られた澱粉置換誘導体（澱粉エステル）は、近年、環境問題への意識が高まる中、各種の生分解性プラスチック材料に使用されているが、通常の熱可塑性プラスチック（熱可塑性樹脂）のような成形加工性（例えば、射出成形性、押出性、延伸性等）を得るには、各種合成樹脂と混合使用するにしろ、また単独で成形品やフィルムするにしても、汎用可塑剤（フタル酸エステル系、脂肪酸エステル系等）が必要であった。

【0005】 また、この様に可塑剤を使用して製造しても、射出成形品等の場合、耐衝撃性ポリスチレン（ハイインパクトポリスチレン）のような耐衝撃性を得難かった。アイソッド (Izod) 衝撃強さ (ASTM D256 : -23℃) で、1.8 kgf·cm/cm (17.64 J/m) 以上の耐衝撃性を有する成形品を得難かった。

【0006】 また、インフレーションフィルムの場合、ポリエチレンの様な良好な延伸性（引張伸び）を得ることは困難であった。

【0007】 特に、これらの傾向は、成形材料となるプラスチック組成物（プラスチック材料）中の澱粉エステル等の澱粉置換誘導体の割合が高くなると、顕著であつ

た。

【0008】他方、これら衝撃強度や引張伸びを改善しようとして、澱粉置換誘導体以外の生分解性樹脂（生分解性ポリマー）を混合させた場合、澱粉置換誘導体よりも当該生分解性樹脂の比率を高くしなければ、当該改善効果が得られず、澱粉置換誘導体ベースの生分解性プラスチックとは言い難いものとなる。

【0009】さらに、上記フタル酸エステル系や脂肪酸エステル系の可塑剤は、野菜や食物さらには動物の成長に悪影響を与える環境ホルモンの疑いが持たれている。したがって、特に、土中に廃棄する生分解性プラスチックの場合、上記のような可塑剤の添加は、避けるべきである。

【0010】本発明は、上記にかんがみて、可塑剤レスで又は可塑剤少量使用で熱可塑化可能な熱可塑性プラスチック材料として使用可能な澱粉置換誘導体を提供することを目的とする。本発明の他の目的は、衝撃強度や引張伸びに優れた熱可塑性プラスチック材料の調製が容易な澱粉置換誘導体を提供することにある。

【0011】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、毎年生産され枯渇のおそれがない原料である澱粉を使用し、環境に悪影響を与えるおそれのある可塑剤レス又は少量使用で熱可塑化可能な生分解性プラスチックを開発すべく、鋭意研究を行った結果、下記構成の新規な澱粉置換誘導体に想到した。

【0012】同一澱粉分子上の反応性水酸基の水素が、炭素数6～2.4の長鎖炭化水素含有基及び炭素数2～4の短鎖炭化水素含有基で置換されてなり（長鎖・短鎖炭化水素含有基がともにエステル結合されている場合を除く。）、長鎖炭化水素含有基及び短鎖炭化水素含有基の置換度が調整されて、生分解性を保持しながら自己熱可塑性を有することを特徴とする。

【0013】

【0014】また、長鎖炭化水素含有基及び短鎖炭化水素含有基の置換度が調整されて、示差熱分析によるガラス転移点（JIS K 7121：以下「ガラス転移点」という。）が140℃以下を示すものが成形加工性の見地から望ましく80～130℃の範囲が、他の特性とのバランス上望ましい。

【0015】上記自己熱可塑性を有する又はガラス転移点を示す澱粉置換誘導体としては、例えば、長鎖炭化水素含有基置換度：0.06～2.0、短鎖炭化水素含有基置換度：0.9～2.7でかつ合計炭化水素含有基置換度：1.5～2.95であるものが、望ましくは長鎖炭化水素含有基置換度：0.1～1.0、短鎖炭化水素含有基置換度：1.2～2.1でかつ合計炭化水素含有基置換度：1.7～2.9、であるものが、上記特性が容易に得ることができて好適である。

【0016】なお、本発明の澱粉置換誘導体は、生分解

性樹脂と混和させて澱粉系ポリマーイロイとして使用することもできる。この生分解性樹脂としては、ポリカブロラクトン、ポリ乳酸及び酢酸セルロースからなる群のいずれかを好適に使用できる。

【0017】また、本発明の澱粉置換誘導体は、当該澱粉置換誘導体又は該澱粉置換誘導体と生分解性樹脂とが混和されてなるポリマーイロイで全体又は部分を成形加工又は改質した澱粉系プラスチック加工品とすることができる。

10 【0018】この澱粉系プラスチック加工品は、吸水率（23℃水道水に24時間浸漬後）0.5%以下で、かつアイソッド衝撃強さ1.8kgf·cm/cm以上を示す射出成形品や、膜厚100μm以下で、引張伸び（JIS K 6301）200%以上を示すインフレーションフィルムとすることができる。

【0019】さらにまた、本発明の澱粉置換誘導体は、当該澱粉置換誘導体又は該澱粉置換誘導体と生分解性樹脂とが混和されてなるポリマーイロイに有機質又は無機質の補強性充填剤を添加したプラスチック組成物で、全体又は部分が成形加工又は改質した澱粉系プラスチック加工品とすることができる。

【0020】

【手段の詳細な説明】以下、本発明の手段について詳細に説明する。ここで配合単位は、特に断らない限り、重量単位である。また、化合物名の後の括弧内のCnは炭素数nを意味する。

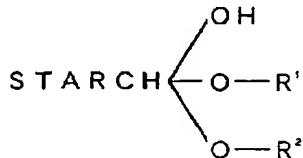
【0021】ここで、置換度DS（Degree of Substitution）とは、澱粉誘導体における反応性水酸基（3個：2, 3, 6（又は4）位）の、グルコース残基1個当たりの置換水酸基の数（平均値）を意味し、DS=3のとき反応性水酸基の封鎖率（置換割合）は100%となる。

【0022】本発明者（等）は上記課題を解決するために、鋭意努力をした結果、前記課題を解決するには澱粉自体に実用温度領域での熱可塑性を付与させることが重要であり、そのためには同一澱粉分子上に、反応性水酸基を介して合計炭素数6～2.4の炭化水素含有基（以下「長鎖炭化水素含有基」）及び合計炭素数4以下の炭化水素含有基（以下「短鎖炭化水素含有基」）の両者を導入させれば良いことを見出して、新規な構成の澱粉置換誘導体に想到した。

【0023】当該澱粉置換誘導体は、概念的には下記構造式で示されるものである。

【0024】

【化1】



【0025】(ただし、R¹：長鎖炭化水素含有基、R²：短鎖炭化水素含有基、あって、R¹、R²がともにアシル基である組み合わせを除く。)

当該澱粉置換誘導体の製造（合成）は、特に限定されないが、下記構成の澱粉エステルの製造方法を応用して容易に行うことができる。

【0026】「ビニルエステルをエステル化試薬とする澱粉エステルの製造方法であって、ビニルエステルとして、エステル基炭素数2～18のものを用い、非水有機溶媒中でエステル化触媒を使用して澱粉と反応させることを特徴とする澱粉エステルの製造方法。」すなわち、本発明の澱粉置換誘導体は、非水有機溶媒中でアルキルケテンダイマー、カプロラクトン、カプロラクタム、ビニル化合物、酸無水物、酸ハロゲン化物などのエステル化部位（エステル形成アシル基）を有する反応媒体（エステル化試薬：アシル化試薬）、又は、ハロヒドリン化合物、グリシジル化合物などのエーテル化部位（エーテル形成アルキル基）を有する反応媒体（エーテル化試薬）を使用して、長鎖炭化水素含有基及び短鎖炭化水素含有基により澱粉分子上の反応性水酸基を封鎖する（反応性水酸基の水素をそれらの基で置換する。）ことにより合成することができる。

【0027】この様な手段により、

1) 長鎖及び短鎖の炭化水素含有基の組み合わせにより、加熱時に可塑剤を使用せずに熱可塑性を有する澱粉置換誘導体を合成でき、

2) 該澱粉置換誘導体は、他の生分解性樹脂との相溶性は既存の高度変性澱粉置換誘導体（前述の公知の方法により作成された）に比較して格段に高く、

3) 該澱粉置換誘導体をベースとしたプラスチック成形品は、耐衝撃性（ハイインパクト）ポリスチレンと同様な耐衝撃性を有するものとなることが新たに判明した。

【0028】本発明の澱粉置換誘導体の原料澱粉としては、①コーンスター、ハイアミローススター、小麦澱粉、米澱粉などの地上茎未変性澱粉、②馬鈴薯澱粉、タピオカ澱粉などの地下茎未変性澱粉、及び、③それらの澱粉の低度エステル化・エーテル化・酸化・酸処理化・デキストリン化された澱粉置換誘導体、などを、単独又は複数併用して使用できる。

【0029】上記エステル化試薬としては、炭化水素基及びそれらの誘導体基（合計炭素数6～24又は2～4）をエステル化（アシル化）反応部位に有するアルキルケテンダイマー、環状エステル（カプロラクトン類）、環状アミド（カプロラクタム類）、酸無水物、酸ハロゲン化物又はビニル化合物の群から1種又は2種以上を挙げることができる。

【0030】上記エーテル化試薬としては、炭化水素基及びそれらの誘導体基（合計炭素数6～24又は2～4）をエーテル化反応部位に有するグリシジル化合物、ハロヒドリン化合物及びそれらを化合物がNに結合され

た第三アミン及び第四アンモニウム塩を挙げることができる。

【0031】ここで、上記炭化水素基としては、アルキル基、シクロアルキル基、アルキレン基、アリール基等を挙げることができ、それらの誘導体基としては、アリールアルキル(aralkyl)基、アルキルアリール(alkaryl)基、アルコキシアルキル基等を挙げることができ、さらには、本発明の効果に影響を与えない範囲内で、ヒドロキシアルキル基、アミノアルキル基等の活性水素含有基導入体が含まれる。なお、上記において長鎖の炭化水素含有基を導入する場合は、炭化水素またはそれらの誘導体の炭素数は、通常6～24とするが、8～22とすることが、反応効率及び取り扱いの上で好ましい。

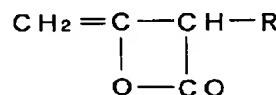
【0032】以下に、エステル化試薬及びエーテル化試薬の具体例を挙げる。

【0033】<エステル化試薬>

①アルキルケテンダイマー：色々なアルキル基が組み合はさって構成されているので、一般式として表すと、

【0034】

【化2】



【0035】(ただし、Rは、炭化水素基及びそれらの誘導体基；合計炭素数5～17又は1～3)

②環状エステル（ラクトン類）：長鎖用としてε-カプロラクトン（C6）、γ-カブリロラクトン（C8）、γ-ラウロラクトン（C12）、γ-ステアロラクトン（C18）、さらには、（CH_n），COOで代表されるn=6～24（望ましくは7～18）の大環状ラクトン等；短鎖用としてβ-プロピオラクトン（C3）、γ-ブチロラクトン（C4）等。

【0036】①環状アミド（ラクタム類）：長鎖用としてε-カプロラクタム（C6）、γ-カブリロラクタム（C8）、γ-ラウロラクタム（C12）、γ-ステアロラクタム（C18）等；短鎖用としてβ-プロピオラクタム（C3）、γ-ブチロラクタム（C4）。

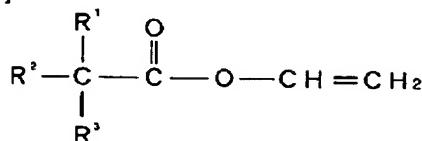
【0037】④酸ハロゲン化物・無水物：長鎖用としてカブリル酸（C8）、ラウリン酸（12）、パルミチン酸（C16）、ステアリン酸（C18）、オレイン酸（C18）等のハロゲン化物又はそれらの酸無水物；短鎖用として酢酸（C2）、プロピオン酸（C3）、酪酸（C4）のハロゲン化物又はそれらの酸無水物。

【0038】⑤ビニル化合物：長鎖用としてカブリル酸ビニル（C8）、ラウリン酸ビニル（C12）、パルミチン酸ビニル（C18）、ステアリン酸ビニル（C18）、オレイン酸ビニル（C18）等又は下記構造式で示される分岐飽和カルボン酸ビニルエステル等；短鎖用として酢酸ビニル（C2）、プロピオン酸ビニル（C3）、ブタン酸ビニル（C4）、アクリル酸ビニル（C

3)、イソクロトン酸ビニル (C 4) 等。

【0039】

【化3】



【0040】(ただし、R'、R²、R³は、全てアルキル基でこれらの合計炭素数は4~16である。

【0041】<エーテル化試薬>

①グリシジル化合物：ポリグリシジル化合物及びグリジル導入炭化水素基がN結合された第三アミン、第四アンモニウムを含む。長鎖用としてアリルグリシジルエーテル (C 6)、グリシジルトリメチルアンモニウムクロリド (C 6)、ブチルグリシジルエーテル (C 7)、フェニルグリシジルエーテル (C 9)、2-エチルヘキシリグリシジルエーテル (C 11)、sec-ブチルフェノールグリシジルエーテル (C 13)、トリメチロールプロパントリグリシジルエーテル (C 15)、ネオペンチルグリコールジグリシジルエーテル (C 11)、2, 3-エボキシプロピルステアリルエーテル (グリシジルステアリルエーテル) (C 20)、エチレングリコールジグリシジルエーテル (C 8) 等；短鎖用としてプロピレンオキシド (C 3)、ブチレンオキシド (C 4) 等。

【0042】ハロヒドリン化合物：1位にハロゲン基、2位にヒドロキシル基のついた炭化水素基がN結合された第三アミン、第四アンモニウム化合物を含む。長鎖用として、1-クロロ-2-ヒドロキシエチルジエチルアミン (C 6)、1-クロロ-2-ヒドロキシヘプタン (C 7)、1-クロロ-2-ヒドロキシデカン (C 10) 等；短鎖用として1-クロロ-2-ヒドロキシエтан (C 2)、1-クロロ-2-ヒドロキシプロパン (C 3)、1-クロロ-2-ヒドロキシブタン (C 4)、等。

【0043】非水有機溶媒としては、原料澱粉を溶解させ得るもので、具体的にはジメチルスルホキシド (DMSO)、ジメチルホルムアミド (DMF)、ビリジンなどが使用できる。

【0044】また、エステル化、エーテル化触媒としては ①周期表中第5周期までに属する金属の水酸化物、鉱酸塩、有機酸塩、炭酸塩、有機化合物もしくはアルカリ金属アルコキシド、②有機物層間転移触媒、③アミノ化合物、の各群のいずれかから選択して使用する。これらの中で、①が反応効率及び触媒コストの観点から望ましい。

【0045】具体例としては、下記

水酸化物：水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウム、水酸化バリウム、水酸化カルシウム、水酸化アルミニウム、水酸化亜鉛、等。

【0046】無機酸塩：磷酸三ナトリウム、磷酸カルシウム、磷酸水素カルシウム、亜硫酸水素ナトリウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウム、硫酸ナトリウム、硫酸カリウム、アルミニ酸ソーダ、亜鉛酸カリウム等。

【0047】有機酸塩：酢酸ソーダ、p-トルエンスルホン酸ナトリウム、酢酸カルシウム、プロピオン酸カルシウム、p-トルエンスルホン酸バリウム等。

【0048】アミノ化合物：ジメチルアミノピリジン、ジエチルアミノ酢酸等。

【0049】第四アンモニウム化合物：N-トリメチル-N-プロピルアンモニウムクロリド、N-テトラエチルアンモニウムクロリド等。

【0050】本発明における反応温度条件としては特に規定はしないが、通常30℃から200℃、好ましくは40℃から150℃とする。これらの反応温度は概ね全ての化合物に対して変更する必要はない。

【0051】澱粉上の置換度 (DS) に関しては、長鎖炭化水素含有基の場合は、その炭化水素含有基の長さによって本発明の目的の一つとしての生分解性樹脂との混和性に影響するが、炭素数が最大の長鎖炭化水素含有基の場合でも DS 0.05 (反応性水酸基封鎖率 2%) 以下の置換度では所定の特性を澱粉に持たせることは難しい。また、炭素数最大の炭化水素含有基としては炭素数が 24 を超えると反応効率が極端に低下するするため、実際的ではない。

【0052】通常、長鎖炭化水素含有基 DS : 0.06 ~ 2.0 (封鎖率 : 2 ~ 67%)、短鎖炭化水素含有基 DS : 0.9 ~ 2.7 (封鎖率 : 30 ~ 90%) で、かつ合計炭化水素含有基 DS : 1.5 ~ 2.95 (封鎖率 : 50 ~ 98%) とする。

【0053】長鎖炭化水素含有基の置換度が最小で短鎖炭化水素含有基置換度が最大の場合から、長鎖炭化水素含有基の置換度が最大で短鎖炭化水素含有基置換度が最小の場合まで、生分解性樹脂との混和性及び機械的物性において、極端な変化は見られない。そして、同じレベルの自己熱可塑性を得るには、長鎖炭化水素の炭素数の増大に対応してその置換度が低くてよい。

【0054】したがって、上記数値範囲は、特別な臨界的意義を有せず、上記範囲外でもそれらの限界近傍であれば本発明は実施可能である。

【0055】望ましくは、長鎖炭化水素含有基 DS : 0.1 ~ 1.0 (封鎖率 : 3 ~ 53%)、短鎖炭化水素含有基 DS : 1.2 ~ 2.1 (封鎖率 : 40 ~ 70%) で、かつ合計炭化水素含有基 DS : 1.7 ~ 2.9 (封鎖率 : 67 ~ 97%) とする。

【0056】なお、短鎖炭化水素含有基の炭素数を4以下としたのは、炭素数2~4の間では本発明における反応効率に差が無いと言う実験結果に基づく。

【0057】澱粉のガラス転位点 (JIS K 7121) に関し

II

ては、転位温度が高くなるにつれて生分解樹脂との相溶化が徐々に困難になり、通常、140℃以下、望ましくは80～130℃とする。140℃を超えると可塑剤無しでは相溶化が困難であることによる。なお、可塑剤を使用した場合は、140℃を超えても相溶化は可能であり、その場合でも、従来に比して、可塑剤の使用量が少なくてすむ。

【0058】次に、本発明の澱粉エステルと混和させてポリマーアロイとする生分解性ポリマー（生分解性樹脂）に関して述べる。

【0059】ここで、「混和（compatibility）」は、2種以上の物質が均質に相互分散している状態をいい、2種以上の物質が相互に「相溶性（miscibility）」を有する場合に混合させて得られる状態ばかりでなく、相互に「非相溶」であっても均質分散している状態も含む。

【0060】次に、本発明の澱粉置換誘導体と共に組成物を作る生分解性樹脂に関して述べる。

【0061】本発明の澱粉置換誘導体は、前述のガラス転移点からも容易に判断されるように、可塑剤を使用せずして熱可塑化が可能である自己熱可塑性を有する。

【0062】さらに、本発明の澱粉置換誘導体は既存の生分解性樹脂とブレンドするに際しても可塑剤が必要としない上に、混和性（相溶性）も従来技術で製造された澱粉置換誘導体、例えば高置換度アセチル化澱粉などの澱粉置換誘導体と比較して、格段に向上している。

【0063】当該澱粉置換誘導体とともにポリマーアロイ（ブレンドポリマー）を作ることに好適な他の生分解樹脂としては、下記のようなものを挙げることができる。

【0064】セルロース系：酢酸セルロース、ヒドロキシエチルセルロース、プロピルセルロース、ヒドロキシブチルセルロース等

重合体系：ポリカプロラクトン、ポリ乳酸、ポリアジペート、ポリヒドロキシブチレート（ポリヒドロキシアルカノエート類）、ポリヒドロキシブチレートバレエート、コハク酸-1, 4-ブタンジオール等の生分解性ポリエステル又はポリアミド、ポリエチレンオキシド、ポリプロピレンオキシド等のポリアルキレンオキシド、ポリビニルアルコール、変性ポリビニルアルコール、ポリアクリルアミド系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、ポリウレタン系樹脂、ポリ酢酸ビニル、ポリビニルカルバゾール、ポリアクリル酸エステル等のビニルポリマー、エチレン酢酸ビニル共重合樹脂等。

【0065】本発明の澱粉置換誘導体又はポリマーアロイをベースとするプラスチック材料（組成物、コンパウンド、成形加工用材料）を調製する際に使用できるフィラーとしては下記各種フィラーが使用可能である。

【0066】なお、フィラーの形態は、粉末状、顆粒状、板状、柱状、纖維状、針状等、適宜任意形態のものを使用できる。

【0067】無機系フィラー：タルク、酸化チタン、ク

10

20

30

40

50

レー、チョーク、ライムストーン、炭酸カルシウム、マイカ、ガラス、シリカ及び各種シリカ塩、ケイソウ土、ウォールアストナイト、各種マグネシウム塩、各種マンガン塩など。

【0068】有機系フィラー：澱粉及び澱粉誘導体、セルロース及びその誘導体、木粉、パルプ、ピカンファイバー、綿粉、穀物外皮、コットンリンター、木材纖維、バガスなど。

【0069】合成系フィラー：ガラス纖維、尿素重合体、セラミックなど

【0070】

【発明の作用・効果】本発明の澱粉置換誘導体は、同一澱粉分子上の反応性水酸基の水素が長鎖炭化水素含有基及び短鎖炭化水素含有基で置換されてなり（前記長鎖炭化水素含有基及び前記短鎖炭化水素含有基がともにエステル結合される場合を除く。）、長鎖炭化水素含有基及び短鎖炭化水素含有基の置換度が調整されて、示差熱分析によるガラス転移点（JIS K 7121）：以下「ガラス転移点」という。）が140℃以下を示し、生分解性を保持しながら自己熱可塑性を有する構成により、後述の実施例で支持される如く、従来のエステル化澱粉やその他の澱粉置換誘導体又は未変性澱粉を可塑化するのに必要とされた可塑剤を必要とせずに又は少量の可塑剤使用で熱可塑化でき、更には本発明の澱粉置換誘導体は驚くべきことに、従来の合成及び発酵ポリエステルなどと非常に高い混和性を示す。

【0071】したがって、本発明の澱粉置換誘導体は、可塑剤レスで熱可塑化可能な熱可塑性プラスチック材料として使用可能となる。また、本発明の澱粉置換誘導体は、衝撃強度や引張伸びに優れた澱粉系熱可塑性プラスチック材料の調製が容易となる。

【0072】

【実施例】(I) 以下、本発明の効果を確認するために行った実施例、比較例及び応用例について説明する。

【0073】<実施例1>ハイアミロースコーンスターチ25gをDMSO200gに懸濁させ、攪拌しながら90℃まで昇温し、20分間その温度に保持して糊化させた。この溶液に重炭酸ソーダ20gを触媒として添加し、90℃を維持してラウリン酸ビニル17g（C1-2）を添加し、その温度で1時間反応させた。次に、更にプロピレンオキシド55g（C3）を添加して、同じく40℃で10時間反応させた。その後、反応液を水道水中に流し込み、高速攪拌・粉碎を行い、濾過・脱水乾燥して長鎖・短鎖混合澱粉置換誘導体を調製した。ラウロイル置換度：0.3、ヒドロキシプロピル置換度：1.95。

【0074】<実施例2>予備乾燥して水分1%以下にした市販コーンスターち100gとDMSO800gを攪拌機付き2Lセパラブルフラスコに入れ、90℃に加温し、20分間保持して糊化させた。この溶液に臭化t

－ブチル（2-ブロモ-2-メチルプロパン）(C4) 5 g、グリシジルステアリルエーテル(C20) 60 gを滴下後、系内を減圧してDMSOを還流させながら90℃で5時間反応させた。その後大気圧まで戻し、無水酢酸126 g・重炭酸ソーダ103.8 gを滴下し、還流温度で1時間反応させた。未反応物・副生物を流出させた後、水中で激しく攪拌しながら回収し、生成物を5 Lの水で合計5回繰り返し洗浄して澱粉置換誘導体を調製した。2-ヒドロキシー-3-ステアロキシプロピル置換度：0.27、t-ブチル置換度：1.89

＜実施例3＞実施例2において、グリシジルプロピルステアリルエーテルの代わりに臭化ステアリル(1-ブロモオクタデカン)(C18) 61.7 gを使用した。ステアリル(オクタデシル)置換度：0.26、t-ブチル置換度：1.93

＜比較例1＞実施例1において、酢酸ビニル(C2) 39.9 gのみを使用した以外は、同様にして澱粉置換誘導体(酢酸澱粉)を調製した。アセチル置換度：2.45

＜比較例2＞ハイアミロースコーンスターCH 25 gをDMSO 200 gに懸濁させ、80℃まで昇温し、20分間保持することにより糊化させた。この溶液に副生する酸の中和用として重炭酸ソーダ39 gを加えた後、反応温度の20℃まで冷却し、無水酢酸48 gを、澱粉の加水分解を押さえる様に、反応温度を20-25℃に維持しながら添加し、添加終了後、その温度で1時間反応させる。その後、実施例1と同様にして澱粉置換誘導体を調製した。アセチル置換度：80%

＜比較例3＞還流冷却器、滴下ロート及び温度計を備えた1 Lの4つロフラスコにハイアミローススターCH 46 * 30

	置換度(長鎖)	置換度(短鎖)	封鎖率	ガラス転移点
実施例1	0.3 (C12)	1.95 (C3)	2.25	115℃
実施例2	0.27 (C21)	1.89 (C2)	2.16	110℃
実施例3	0.26 (C18)	1.93 (C2)	2.19	110℃
比較例1	0	2.45	2.45	165℃
比較例2	0	2.40	2.40	170℃
比較例3	0	2.20	2.20	167℃

【0078】＜試験2＞各澱粉置換誘導体100部に対して表示の生分解性樹脂30部を添加して混合(混合手段: プラストミル)したポリマーAロイ(ポリブレンド)を二軸形押出機(L/D=3.2)を用いて40 μmのフィルム(幅120 mm)を押出して、該フィルムの透明性により各澱粉エステルと生分解性ポリマーとの混和性(Compatibility)を判定した。

【0079】なお、各比較例の場合は、可塑剤としてトリアセチン(グリセロールトリアセテート)を澱粉エステル100部に対して40部を添加して可塑化させた後、個々の生分解性ポリマーと混合して熱可塑化させ

た。

【0080】また押出条件は、可塑化温度=170℃、Tダイ温度=170℃、押出速度=10 m/min、押出量=3 kg/minとした。

【0081】上記結果を表2に示すが、長鎖基を導入した実施例は全て透明性を示し混和性が高いと判断される。これに対して、短鎖基のみの比較例は、全て不透明で可塑剤を使用しても混和性に劣ると判断される。

【0082】

【表2】

(7) 14
* gを入れ、攪拌しながら無水酢酸150 mlを加えた。続いて、一定の還流が起こるまで加熱する。沸騰温度は約125℃である。1-2時間後、粘度が上昇し、3-4時間後には粘性の褐色がかった透明な混合物を生じる。必要な反応時間である約5時間後、酢酸5-10 mlを118℃で分溜し、続いてエタノール20 mlを滴下して加えた。やや抑制した加熱で更に30分間攪拌し、続いてエタノールと無水酢酸の反応により生じた酢酸エチル及び酢酸からなる溶剤混合物を102-105℃で分溜した。次いで、加熱を止め、混合物を0.5-1時間冷却した。続いて、再度エタノール20 mlを滴下して加える。その後、メタノール約200 mlで徐々に沈殿させた。生成沈殿物をアルコールで何度も洗浄し、吸引分離し、空気中で乾燥して、澱粉置換誘導体を調製した。アセチル置換度: 73.3%

(2) 上記で調製した各実施例・比較例の澱粉エステルについて下記各項目の試験を行った。

【0075】＜試験1＞長鎖・短鎖炭化水素基置換率(置換度: DS)を、ケン化法等の慣用の方法により、ガラス転移点を、「示差走査熱量計DSC-50」(島津製作所社製)を用いて、JIS K7121に準じて、それぞれ測定した。

【0076】上記結果を表1に示すが、澱粉置換誘導体がほぼ同程度の置換度(DS)であっても、長鎖の置換基が存在することによりガラス転移点は、長鎖置換基が存在しない場合に比較して格段に低くなる。このことは、本発明の澱粉可塑剤レスで熱可塑化が可能である、即ち、自己可塑性を有することを示唆している。

【0077】

【表1】

	P C L	P L A	酢酸セルロース
実施例 1	透明	透明	透明
実施例 2	透明	透明	透明
実施例 3	透明	透明	透明
比較例 1	不透明	不透明	不透明
比較例 2	不透明	不透明	不透明
比較例 3	不透明	不透明	不透明

【0083】<試験3>各澱粉置換誘導体100部(各比較例はトリアセチン20部を添加した後熱可塑化させて)に対してPCL15部を混合熱可塑化させたポリマーから試験片を調製して、各試験片の吸水率及びアイソッド衝撃強さをそれぞれ下記方法により測定した。

【0084】吸水率…射出成形したプラスチック円板(径50mm×肉厚3mm)を、23℃の水道水に24時間浸漬した後の吸水量を測定して求めた。

【0085】アイソッド衝撃強さ…ASTM D256に準じて、雰囲気温度-23℃で測定をした。

【0086】上記試験結果を表3に示すが、短鎖基とともに長鎖基を導入した実施例は、短鎖基のみの各比較例に比して、吸水率が格段に小さく(二桁近く異なる)とともに、アイソッド衝撃強さも格段に大きいことが分かる。

【0087】

【表3】

	吸水率(%)	Izod衝撃強さ(kgf·cm/cm)
実施例 1	0.1	5.0
実施例 2	0.1	4.5
実施例 3	0.1	4.7
比較例 1	10.5	1.0
比較例 2	8.0	0.6
比較例 3	11.0	0.7

10 * 【0088】<試験4>各澱粉置換誘導体100部(比較例はトリアセチン40部を添加した後熱可塑化させて)に対してPCL40部を混合熱可塑化させたポリマーをインフレーション加工装置(吹き出し口径:100mm、円筒径:150mm)を用いて薄膜フィルムを作成して、下記項目の特性を観察又は測定した。

【0089】インフレーション状況…目視観察で判定した。

【0090】フィルム厚さ…マイクロメータで5箇所測定して平均値を求めた。

【0091】フィルム引張伸び(E₁)…JIS K 6301に準じて測定した。

【0092】試験結果を表4に示すが、インフレーション法により薄膜フィルムを作成する場合、ブレンド樹脂の場合には特に樹脂同志の相溶性の高さが要求される。一見、均一にブレンドされているように見えても、相溶性の無い樹脂同志では、薄膜化に際して溶融伸び・引張り伸びの不足から破断してしまう。このように、破断せずに薄膜フィルムを作成できる特性をもつポリマーは、

20 その特性を持たないポリマーとは全く異なったものとして位置づけられる。

【0093】

【表4】

*

	インフレーションの状況	薄膜フィルムの厚さ	フィルム引張り伸び
実施例 1	良好	25ミクロン	500%
実施例 2	良好	30ミクロン	700%
実施例 3	良好	40ミクロン	650%
比較例 1	破裂	作成不能	0%
比較例 2	破裂	作成不能	0%
比較例 3	破裂	作成不能	0%